Ueber
Diphenylpropylamin
und
Condensationsproducte des
p. Nitrobenzylcyanids.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE,

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

UNIVERSITÄT ROSTOCK

VON

PAUL REMSE

AUS BERLIN.

DRUCK VON W. LEDDIN, ZIESAR.

1890.

Referent: Privatdocent Dr. Toehl.

Seinen theuren Eltern

in Liebe und Dankbarkeit

der Verfasser.

Eine geeignete Methode zur Darstellung der Amine, besonders der primären, zu finden, hat das Interesse der Chemiker seit der Entdeckung dieser Basen im höchsten Grade in Anspruch genommen. Leicht gelang ihnen dies bei den rein aromatischen Aminen. Durch Reduktion der Nitrokörper, die man durch einfaches Nitriren der Kohlenwasserstoffe erhielt, bekam man meistens eine fast theoretische Ausbeute an Amin. Ungleich schwieriger gestaltete sich die Sache bei den Aminen der Fettreiche und den aromatischen, welche die Amidogruppe in der Seitenkette haben; denn hier war es nicht möglich, die Nitrogruppe mit Leichtigkeit einzuführen, und man musste deshalb auf andere Mittel sinnen, um zu den Aminen zu gelangen. Dies ist nun mehr denn einmal gelungen, und wir wollen im Folgenden die Hauptmethoden, nach welchen sie bisher erhalten worden sind, zusammenstellen und auf ihre etwaige Anwendbarkeit als allgemeine Bildungsweisen prüfen.

Die Amine wurden zuerst von Wurtz[1]) im Jahre 1848 durch Destillation der Isocyansäureester mit Kali gewonnen. Diese Reaktion, welche an sich glatt verläuft und auch reines primäres Amin liefert, kann deshalb keinen Anspruch auf Allgemeinheit machen, weil

[1]) Comp. rend 28, 223.

die Darstellung des reinen Isocyansäureesters, denn nur solchen kann man benutzen, mit grossen Schwierigkeiten verknüpft ist.

Auch die von Hofmann[1]) in dem darauf folgenden Jahre entdeckte Methode ist nicht zu empfehlen. Derselbe lässt Ammoniak auf die Alkylhaloide unter Druck bei 100° einwirken. Bei dieser Reaktion bildet sich nicht allein primäres Amin, sondern auch die sekundäre, tertiäre und quarternäre Base, deren Trennung nur sehr umständlich zu bewerkstelligen ist. Letztere Methode suchte man auf die verschiedenste Weise zu modifiziren, doch in den meisten Fällen ohne durchschlagenden Erfolg.

So wendeten Wallach[2]) und Schulze anstatt der Jodide die Salpetersäureester an und erzielten so eine einigermassen gute Ausbeute an primärem Amin; doch war die Bildung der sekundären, tertiären und quaternären Basen nicht ganz zu vermeiden.

Ferner beobachteten Uppenkamp[3]) und Jahn,[4]) dass man bei Anwendung sekundärer Alkylhaloide nur primäre Amine neben Alkylenen erhält. Wie interessant diese Thatsache auch sein mag, so ist doch eine derartige Darstellung der Amine nicht zu empfehlen, da die Gewinnung der sekundären Alkylhaloide in vielen Fällen schwierig ist.

In gleicher Weise sei hier die Methode von Merz[5]) und Gasiorowski erwähnt. Dieselben behandeln die Alkohole mit Chlorzinkammoniak und erhalten so wie Hofmann sämtliche vier Basen.

Eine gute Modifikation der Methode von Hofmann,

[1]) Ann. 73, 91.
[2]) Ber. 14, 421.
[3]) Ber. 8, 55.
[4]) Ber. 15, 1288.
[5]) Ber. 17, 640.

nach welcher man nur primäre Basen erhält, ist zuerst von Gabriel[1]) angewendet worden. Derselbe benutzt nicht wie Hofmann und die übrigen oben genannten Forscher Ammoniak zur Einführung der Amidogruppen, sondern ein Imid, in dem überhaupt nur noch ein ersetzbares Wasserstoffatom vorhanden ist, so dass eine weitere Einwirkung der Alkylhaloide nicht stattfinden kann. Die beiden anderen Wasserstoffatome sind ersetzt durch Atomgruppen, die sich nach vollendeter Reaktion leicht entfernen lassen. Das Imid, welches er in Anwendung bringt, ist das Phtalimid, doch nicht als solches, sondern in seiner Kaliumverbindung, die leicht aus dem Imid zu erhalten ist. Durch Einwirkung derselben auf Alkylchlorid erhält er die Phtalimidverbindung desselben, welche er dann durch rauchende Salzsäure in Phtalsäure und das entsprechende Amin spaltet. Die Reaktionsgleichungen vom Benzylchlorid ausgehend sind folgende:

1. $C_8H_4O_2NK + C_6H_5CH_2Cl$
$= C_8H_4O_2NCH_2C_6H_5 + KCl.$
2. $C_8H_4O_2NCH_2C_6H_5 + 2H_2O$
$= C_8H_6O_4 + C_6H_5CH_2NH_2.$

Etwas komplizierter gestaltet sich seine Darstellung der ungesättigten Amine und die der Diamine. Zu diesem Ende behandelt er die Alkylenbromide mit Phtalimidkalium und erhält dabei hauptsächlich die Phtalimidverbindung des einfach bromirten Alkylens neben der entsprechenden bromfreien Verbindung, welche eigentlich zu erwarten war. Beide Produkte trennt er jedoch mit Leichtigkeit und führt dann die bromfreie Verbindung durch Behandeln mit conc. Salzsäure unter Abspaltung von 2 Mol. Phtalsäure in das entsprechende Diamin über.

[1]) Ber. 21, 567 u. Ber. 20, 2224.

1. $2C_8H_4O_2NK + C_2H_4Br_2$
$= C_8H_4O_2NCH_2CH_2NC_8H_4O_2 + 2KBr$
2. $C_8H_4O_2NCH_2CH_2NC_8H_4O_2 + 4H_2O$
$= 2C_8H_6O_2 + C_2H_4\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix}$

Auf die gebromte Verbindung dagegen lässt er Bromwasserstoffsäure einwirken, wobei er das bromwasserstoffsaure Salz des entsprechenden bromirten Amins gewinnt. Letzteres spaltet dann durch Behandeln mit Kali ein Brom ab und lagert sich durch Erwärmen auf 45°—48° in das bromwasserstoffsaure Salz der Base um, welche um zwei Wasserstoffatome ärmer ist, als die erstgewonnene. Der Prozess verläuft also, vom bromwasserstoffsauren Salz der bromirten Base ausgehend, folgendermassen:

1. $CH_2BrCH_2NH_2HBr + KOH$
$= KBr + H_2O + CH_2BrCH_2NH_2$.
2. $CH_2BrCH_2NH_2 = CH_2CH.NH_2HBr$.

Während bei den oben besprochenen Methoden stets das Chlorid resp. der Alkohol als Ausgangsmaterial dienten, war es Tafel[1]) und auch Goldschmidt[2]) gelungen, von den Aldehyden und Ketonen ausgehend, zu den Aminen zu gelangen. Ersterer kondensierte die Aldehyde resp. Ketone mit Phenylhydrazin unter Austritt von Wasser und unterwarf dieses Kondensationsprodukt der Reduktion mittelst Natriumamalgam und Eisessig. Er erhielt dabei das entsprechende primäre Amin, neben Anilin nach folgender Umsetzungsgleichung:

$$RN_2HC_6H_5 + 4H = RHNH_2 + C_6H_5NH_2.$$

Diese Methode ist jedoch in dieser Form nicht gut anwendbar, da die Trennung des Anilins von der gewünschten Base umständlich ist.

[1]) Ber. 19, 1926.
[2]) Ber. 19, 3232.

Letzteren Fehler beseitigt nun Goldschmidt dadurch, dass er nicht vom Kondensationsprodukt des Aldehyds oder Ketons mit Phenylhydrazin ausgeht, sondern von den Aldoximen und Ketoximen und darauf Natriumamalgam und Eisessig einwirken lässt. Er erhält auf diese Weise eine gute Ausbeute, und es ist deshalb diese Methode, wenn der Aldehyd oder das Keton leicht zu erhalten ist, nur zu empfehlen.

Eine durchgreifende und fast in allen Fällen mit Erfolg anwendbare Methode wurde von Hofmann[1]) im Jahre 1881 in Anwendung gebracht. Bevor wir jedoch näher auf die Methode eingehen, wollen wir noch eine andere Bildungsweise erwähnen, die Hofmann[2]) gelegentlich des Studiums der Isocyanide auffand. Er beobachtete nämlich, dass das Verhalten der Isocyanide durchaus verschieden ist von dem der Cyanide. Während letztere durch Kali zu der entsprechenden Säure verseift werden, reagiren die Isocyanide mit Kali überhaupt nicht, gehen aber durch Behandlung mit verdünnten Säuren unter Bildung von Ameisensäure in das entsprechende primäre Amin über, welche Eigenschaft wiederum die Cyanide nicht zeigen.

Diese Methode konnte jedoch keine allgemeine werden, da die Darstellung der Isocyanide aus den Aminen selbst geschah. Später erhielt man zwar die Isocyanide auf eine andere Weise, — durch Einwirkung der Alkylhaloide auf Cyansilber — doch ist dieses Ausgangsmaterial für eine allgemeine Bildungsweise zu kostspielig.

[1]) Ber. 14, 2725.
„ 15, 407.
„ „ 752.
„ „ 762.
„ 17, 1406.

[2]) Monatsber. d. Berl. Acad. 1867, 650.

Bei der oben angedeuteten Methode geht Hofmann aus von den Säureamiden und lässt darauf Brom in alkalischer Lösung wirken.

Bei dieser Reaktion erhält er:

1. Das Amin der nächst niederen Reihe,
2. das Nitril ebenfalls um ein Kohlenstoffatom ärmer,
3. den gemischten Harnstoff mit dem Säureradikal derselben und dem Alkoholrest der niederen Reihe.

Durch Anwendung der Reagentien in bestimmten Verhältnissen kann man jedoch vorwiegend einen Körper erhalten, und zwar sind folgende Mengenverhältnisse anzuwenden:

1. Für das Amin 1 Mol. Brom auf 1 Mol. Amid,
2. für das Nitril 3 Mol. Brom auf 1 Mol. Amid,
3. für den Harnstoff 1 Mol. Brom auf 2 Mol. Amid.

Die Umsetzungsgleichungen für die drei Fälle sind also:

1. $CH_3CH_2CONH_2 + 2Br + 4KOH$
   $= CH_3CH_2NH_2 + 2KBr + K_2CO_3 + 2H_2O.$
2. $CH_3CH_2CONH_2 + 6Br + 8KOH$
   $= CH_3CN + 6KBr + 6H_2O + K_2CO_3.$
3. $2CH_3CH_2CONH_2 + 2Br + 2KOH$
   $= CO\begin{matrix}NHC_2H_5\\NHC_2H_5CO\end{matrix} + 2KBr + 2H_2O.$

Zu bemerken ist noch, dass mit der Zunahme der Kohlenstoffatome die Ausbeute an Amin abnimmt, während sie an Harnstoff steigt. Es ist daher zweckmässig von der neunten oder zehnten Reihe ab, erst den Harnstoff darzustellen, und dann diesen entweder mit konzentrirter Salzsäure, oder durch Destillation mit Kaliumhydrat in das Amin und Kohlensäure einerseits und die Säure und Ammoniak andererseits zu zerlegen.

Eine Hauptbedingung für eine Methode ist nun, wenn sie als allgemeine Bildungsweise gelten soll, dass neben einer guten Ausbeute auch das Ausgangsmaterial

leicht und auf verschiedene Weise zu erhalten ist. Diese Bedingung erfüllt die Methode von Hofmann in vollem Masse, denn die Säureamide können sehr bequem und aus verschiedenen Körpern dargestellt werden.

1. Durch Destillation der Ammoniaksalze der betreffenden Säuren (Dumas)[1])
2. Behandlung der Säureester mit Ammoniak (Liebig)[2])
3. Einwirkung der Säurechloride oder Anhydride auf Ammoniak (Liebig Wöhler)[3]).
4. Addition[4]) von Wasser zu den Nitrilen (Beckurts und Otto).
5. Digestion der trockenen Ammoniaksalze bei 130° im Einschlussrohr fünf bis sechs Stunden (Hofmann)[5]).

Besonders ist die letzte Methode zu empfehlen, da sie meistens 70—80% der theoretischen Ausbeute giebt. Was nun die Ausbeute an Amin bei der Methode von Hofmann betrifft, so ist sie in den meisten Fällen eine gute, nur in den höheren Fettreihen wird sie gering. Auch in der aromatischen Reihe stösst man bei der Anwendung dieser Methode auf eine Schwierigkeit, da sich neben dem erwarteten noch bromirtes Amin bildet, dem das Brom durch Behandlung mit Natriumamalgam erst entzogen werden muss; dennoch ist die Ausbeute keine schlechte. Sie betrug zum Beispiel bei Benzylamin aus Phenylacetamid 60% der theoretischen.

Man kann jedoch die Bildung der bromirten Base umgehen und eine noch bessere Ausbeute erzielen, wenn

[1]) Ann. chim. phys. [2] XLIV. 142.
[2]) Ann. Chem. Pharm IX. 129.
[3]) „ „ „ III. 262.
[4]) Ber. X. 262.
[5]) Ber. XV. 977.

man die Methode in der Modifikation von Hoogewerff[1]) und van Dorp anwendet. Dieselben haben ebenfalls das Benzylamin aus dem Phenylacetamid hergestellt und zwar auf folgende Weise:

Sie lösten 1 Mol. Brom in 4 Mol. Kaliumhydrat und fügten diese Lösung zu 1 Mol. Amid. Darauf erwärmten sie das Gemisch bis alles Amid verschwunden war und trieben die gebildete Base mit Wasserdampf über. Die Ausbeute betrug 80—85% der theoretischen, während Hofmann nur 60% erhielt. Auch in der höheren Fettreihe haben sie durch ihre Modifikation gute Resultate erzielt. Sie studierten die Einwirkung von unterbromigsaurem Kali auf Caprylsäureamid, indem sie ein Mol. des Amids in eine Lösung von 1 Mol. Brom in 4 Mol. Kaliumhydrat, verdünnt durch die sechszehnfache Gewichtsmenge Wassers, brachten, das Gemisch aufkochten und das Amin mit Wasserdampf übertrieben.

Die Ausbeute an Heptylamin betrug 60–65%, während Hofmann nur 30% erzielte.

Auf ähnliche Weise stellten sie das Octylamin aus dem Pelargonamid mit einer Ausbeute von 45% dar.

Nicht minder wichtig für die Entwicklung und den Aufbau der Amine ist die Methode von Mendius,[2]) verbessert von Ladenburg und Bamberger.

Mendius geht aus von den Nitrilen, behandelt dieselben mit nascirendem Wasserstoff und erhält durch Addition von 4 Atomen Wasserstoff die primären Amine. Den Wasserstoff entwickelt er durch Einwirkung von Zink auf Salzsäure oder Schwefelsäure.

Wie einfach diese Methode auch erscheinen mag, so hatte sie doch in dieser Form zwei Mängel, die ihre

[1]) Ber. 20, R. 470.
„ 21, R. 292.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 121, 131.

Anwendbarkeit bedeutend herabsetzten. Erstens gab sie nur geringe Ausbeute, und zweitens war sie nicht bei allen Nitrilen mit Erfolg anzuwenden Nur durch Abhilfe dieser Uebelstände konnte die Methode eine allgemeine werden. Dieses Verdienst haben wir Ladenburg und Bamberger zuzuschreiben.

Ersterer versuchte im Jahre 1884 das Pyridin[1]) mit Zinn und Salzsäure zu Piperidin zu reduzieren.

Er bekam kein Resultat, obwohl er den Versuch auf die verschiedenste Weise anstellte. Er suchte daher nach einem anderen geeigneten Mittel, um die Reduktion ausführen zu können und fand dies auch im Natrium und Alkohol. Er löste das Pyridin in Alkohol und liess darauf Natrium einwirken. Hiermit erzielte er zwar ein Resultat, aber doch bei weitem nicht die erwartete Ausbeute.

[2])Endlich gelang es ihm durch eine kleine Modifikation der Methode eine ziemlich theoretische Ausbeute zu erhalten. Worin diese Modifikation besteht, giebt er nicht an, doch aus den Angaben, die er bei den verschiedenen Reduktionen gemacht hat, lässt sich seine Methode in folgende allgemeine zusammenfassen.

Die zu reduzierende Substanz wird in Alkohol gelöst, in einem Kolben unter Rückfluss auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt, darauf die zweifache Menge Natrium durch das Kühlrohr in Stückchen eingetragen und zwar so, dass immer eine rege Wasserstoffentwicklung vorhanden ist, dann das Gemisch solange im Sieden erhalten, bis alles Natrium gelöst ist, das entstandene Alkoholat mit Wasser zersetzt, und das gebildete Produkt mit Wasserdampf übergetrieben. Nach dieser Methode hat Ladenburg ausser dem Pyridin, auch dessen Homologe in

[1]) Ber. 17, 156.
[2]) Ber. 17, 389.

die entsprechenden Piperidinbasen übergeführt Als wichtigstes dieser Reduktionsprodukte sei hervorgehoben das Alpha-Propylpiperidin, welches er durch Reduktion des Alpha-Allylpyridins[1]) erhielt. Es ist diese Reduktion eine synthetische Darstellung des Coniins, denn Ladenburg hat die Identität dieses Propylpiperidins mit dem Coniin sowohl in physiologischer Wirkung, als auch im chemischen Verhalten nachgewiesen.

Er zeigte ferner, dass diese Methode mit gleicher Ausbeute zur Reduktion der Nitrile zu Aminen verwendbar sei und erweiterte sie dahin, dass er ihre Anwendung auch auf die Dicyanide ausdehnte. So hat er das Benzylcyanid zu Phenylaethylamin reduziert und das Trimethylencyanür in das Pentamethylendiamin verwandelt. Interessant ist noch seine Darstellung des Pyrrolidins[2]) aus dem Succinimid nach dieser Methode.

Eng an die Arbeiten von Ladenburg schliessen sich die von Bamberger, und zwar richtet derselbe sein Hauptaugenmerk auf die aromatischen Nitrile. Er berichtet darüber an der betreffenden Stelle seiner Arbeit folgendermassen:

„[3])Gelegentlich von Versuchen, die von Wischnesgradski zuerst angewendete, aber erst durch Ladenburg zu allgemeinerer Bedeutung gelangte Reduktionsmethode mittelst Natrium und Alkohol zur Ueberführung des Beta-Naphtonitrils $C_{10}H_7CN$ in Naphtobenzylamin $C_{10}H_7CH_2NH_2$ zu benutzen, beobachtete ich neben der Entstehung einer vom Naphtobenzylamin wider mein Erwarten verschiedenen Base einen Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{10}$, dessen Spaltung in Naphtalin und Wasserstoff ihn als Naphtalindihydrür charakterisierte, und mit dessen Bildung diejenige von Cyanwasserstoffsäure Hand in

[1]) Ber. 19, 2589.
[2]) Ber. 20, 2215.
[3]) Ber. 20, 1702.

Hand ging. Vergleichende Untersuchungen auf Alpha-Naphtonitril, Benzonitril und p. Tolunitril ausgedehnt, führten zu der Erkenntnis, dass die Nitrile der aromatischen Reihe unter der Reduktionswirkung von Natrium und Alkohol allgemein in den zu Grunde liegenden Kohlenwasserstoff einerseits und Blausäure andererseits spaltbar sind.

$$RCN + 2H = RH + HCN.$$

Die leicht hydrirbaren Kohlenwasserstoffe z. B. Naphtalin werden dabei aber nicht als solche, sondern in Form ihrer Hydroderivate erhalten, so dass die erste Gleichung für die zwei Naphtonitrile folgende spezielle Form annimmt.

$$C_{10}H_7CN + 4H = C_{10}H_8H_2 + HCN.$$

Neben den Kohlenwasserstoffen bilden sich stets die primären Aminbasen, wie für die aliphatische Reihe bereits von Ladenburg gezeigt wurde

$$RCN + 4H = RCH_2NH_2.$$

Aber auch hier aus leicht hydrirbaren Ausgangskörpern nicht die Basen selbst, sondern ihre — einer bisher unbekannten Körperklasse angehörenden — Wasserstoffadditionsprodukte; aus den Naphtonitrilen zum Beispiel entstehen statt der Naphtobenzylamine die Tetrahydroderivate derselben.

Beide Prozesse, Bildung von Kohlenwasserstoff und Blausäure sowohl, wie die von Aminbasen, spielen sich stets neben einander ab; es scheint von der Wahl der Experimentalbedingungen abhängig zu sein, welcher von ihnen in den Vordergrund tritt. Neben der Reduktion findet auch durch die Wirkung des gebildeten Natriumalkoholats Verseifung der Nitrile statt; bei den Naphtonitrilen nur im geringen, bei Benzo- und Tolunitril in erheblichem Masse.“

Bei den soeben beschriebenen Versuchen wendete

Bamberger nicht genau die Methode von Ladenburg an, sondern modifizierte sie in folgender Weise.

„[1])18 gr in dünne Scheiben geschnittenes und sorgfältig vom Petroleum befreites Natrium werden in einen möglichst langhalsigen mit sehr langem Kühler versehenen Kolben gebracht, in welchen man die kochende Lösung von 10 gr Alpha-Naphtonitril in 150 gr absolutem Alkohol durch einen Tropftrichter rasch fliessen lässt; die äusserst stürmische Reaktion wird durch beständiges Erhitzen in ihrer anfänglichen Lebhaftigkeit erhalten bis zum Verschwinden der letzten Natriumpartikel. Mit dem Wasserstoff entweicht das bei der partiellen Verseifung entstehende Ammoniak, das sich frei von Methylamin erwies. Ein durch die Reaktionsmasse getriebener Dampfstrom führt das Gemenge von Dihydronaphtalin und Tetrahydronaphtobenzylamin mit sich fort; beide werden durch Ausaethern des zuvor mit Natronlauge versetzten Dampfdestillats und Extraktion der Aetherschicht mit verdünnter Salzsäure getrennt."

[2])Bamberger versuchte nun auch die rein aromatischen Amine mittelst dieser Methode zu hydriren. Dieses ist ihm auch zum Teil gelungen, nur musste er Amylalkohol statt des Aethylalkohols anwenden.

Wir haben also gesehen, dass die Methode von Bamberger eine Modifikation und Erweiterung der Methode von Ladenburg, die von Ladenburg wiederum eine Modifikation und Erweiterung der Mendius'schen Methode ist.

Während Mendius zur Darstellung von Wasserstoff Zink und Salzsäure oder Schwefelsäure benutzt und die Addition von Wasserstoff nur auf die Nitrile anwendet, stellt Ladenburg den Wasserstoff durch Einwirkung

[1]) Ber. 20, 1704.
[2]) Ber. 20, 2916.

von Natrium auf Alkohol dar und benutzt diese Methode nicht allein zur Reduktion der Nitrile, sondern auch zur Reduktion der Stickstoffbasen und anderer ähnlicher Körper. Bamberger schliesslich ändert die Methode von Ladenburg dahin ab, dass er den Wasserstoff bedeutend energischer einwirken lässt und in manchen Fällen Amylalkohol statt des Aethylalkohols in Anwendung bringt. Auch dieser Neuerung haben wir bedeutende Erfolge zu verdanken, denn durch seine Modifikation gelang es Bamberger die aromatischen Amine neben den zu Grunde liegenden Kohlenwasserstoffen — bei ungesättigten und hydrirbaren Verbindungen die gesättigten und hydrirten Kohlenwasserstoffe sowohl, wie die gesättigten und hydrirten Amine, — aus den Nitrilen zu gewinnen.

Werfen wir nun noch einmal einen Rückblick auf die im Vorhergehenden beschriebenen Methoden, so finden wir, dass als allgemeine Bildungsweisen gelten können, in erster Linie, die Methode von Hofmann mit Brom und Alkali, modifiziert von Hoogerwerf und van Dorp und die Methode von Mendius, verbessert von Ladenburg und Bamberger; in zweiter Linie, die Methode von Gabriel und die von Goldschmidt.

Die beiden ersten Methoden sind auch besonders noch darum wichtig, weil wir in der einen ein Mittel zum Aufbau, in der anderen ein Mittel zum Abbau homologer Alkohole und Säuren haben.

Den Aufbau homologer Alkohole mittelst der Methode von Mendius bewerkstelligt man in der Weise, dass man den Alkohol in das Chlorid, dieses in das Cyanid verwandelt, letzteres zu Amin reduziert, welches dann durch Behandlung mit salpetriger Säure in den Alkohol übergeht, der um ein Kohlenstoffatom reicher ist, wie der erste.

Beim Abbau homologer Säuren geht man aus von

den Säureamiden, führt diese durch Brom und Alkali über in die Cyanide der nächst niederen Reihe, die man entweder, um zur Säure zu gelangen, verseifen, oder um den Abbau weiterzuführen, durch Addition von 1 Mol. Wasser in die entsprechende Säureamide verwandeln kann.

Experimenteller Teil.

Auf Anregung des Herrn Dr. Freund habe ich es unternommen, das erst kürzlich von v. [1])Howard V. Frost durch Kondensation von Benzylcyanid und Benzaldehyd erhaltene Phenylzimmtsäurenitril von der Formel:

$$C_6H_5 - CH$$
$$C_6H_5 - C - CN$$

mittelst der Ladenburg-Bamberger'schen Methode zu Diphenylpropylamin

$$C_6H_5 - CH_2$$
$$C_6H_5 - CH - CH_2NH_2$$

zu reduzieren.

Die Reduktion verlief nach zwei Richtungen hin, was mich jedoch nicht überraschte, da Bamberger bei ähnlichen Reduktionen dieselbe Erfahrung gemacht hatte.

Es entstand nämlich neben dem Diphenylpropylamin Dibenzyl, und zwar in vorwiegender Menge. Die Reduktion war also nach folgenden Gleichungen verlaufen.

[1]) Ann. 250, 157.

$$\text{I.}\quad \begin{array}{l} C_6H_5-CH \\ \quad\quad // \\ C_6H_5-C-CN \end{array} + 6H$$
$$= \begin{array}{l} C_6H_5-CH_2 \\ \quad\quad / \\ C_6H_5-CH-CH_2NH_2. \end{array}$$

$$\text{II.}\quad \begin{array}{l} C_6H_5-CH \\ \quad\quad // \\ C_6H_5-C-CN \end{array} + 4H$$
$$= \begin{array}{l} C_6H_5-CH_2 \\ \quad\quad / \\ C_6H_5-CH_2 \end{array} + HCN.$$

Im ersten Falle wurden 6 Wasserstoffatome addiert, die doppelte Bindung gesprengt und Amin gebildet.

Im zweiten Falle dagegen wurden nur 4 Wasserstoffatome addiert, die doppelte Bindung ebenfalls gesprengt, und unter Abspaltung von Blausäure Dibenzyl gebildet.

Merkwürdig ist, dass die Ausbeute an Amin um so grösser ist, je energischer der nascierende Wasserstoff einwirkt, während die Ausbeute an Dibenzyl abnimmt, doch wird letzteres bei jeder Reduktion in grösserer Menge erhalten.

Das für die folgenden Versuche notwendige Phenyl-Zimmtsäurenitril wurde nach der von Howard V. Frost angegebenen Methode dargestellt.

Zu dem Gemische von 10 gr Benzylcyanid und 9,5 gr Benzaldehyd wurden unter Schütteln ungefähr 5 ccm einer 20%igen Natriumalkoholatlösung hinzugefügt. Unter lebhafter Selbsterwärmung schied sich fast augenblicklich eine weisse krystallinische Masse aus, welche nach einiger Zeit abfiltriert, zunächst mit destilliertem Wasser, dann mit gewöhnlichem Alkohol zur Entfernung des unveränderten Benzylcyanids und Benzaldehyds gewaschen wurde. Eine weitere Reinigung des Körpers wurde nicht vorgenommen, sondern er wurde getrocknet und der Reduktion unterworfen.

Dibenzyl.

$$C_6H_5-CH_2$$
$$|$$
$$C_6H_5-CH_2.$$

Das Dibenzyl ist schon auf verschiedene Weise erhalten worden.

Zuerst wurde es von [1])Rossi und Cannizzaro dargestellt.

Dieselben liessen überschüssiges Natrium bei 100° auf Benzylchlorid einwirken und erhielten so das Dibenzyl neben Chlornatrium und überschüssigem Natrium.

Von letzteren beiden trennten sie das Dibenzyl durch Ausschütteln mit Aether. Den Schmelzpunkt fanden sie bei 51,5°, den Siedepunkt bei 284°.

[2])Anschütz gewann es durch Einwirkung von Dibromaethylen auf Benzol bei Gegenwart von Aluminiumbromid.

[3])Silva schliesslich erhielt es durch Einwirkung von Aethylenchlorür und Aluminiumchlorid auf Benzol.

Ich habe es auf folgende Weise dargestellt.

30 gr Phenylzimmtsäurenitril wurden in Alkohol in einem Kolben unter Rückfluss auf dem Wasserbade gelöst, in die siedende Lösung 70 gr Natrium durch das Kühlrohr in Stückchen eingetragen und zwar so, dass immer eine rege, jedoch keine stürmische, Wasserstoffentwicklung stattfand; darauf wurde das gebildete Natriumalkoholat mit Wasser zersetzt und das Dibenzyl mit Wasserdampf übergetrieben und in salzsäurehaltigem Wasser aufgefangen, um die Spuren von etwa gebildetem Amin zu entfernen; dann wurde das Dibenzyl abfiltriert, getrocknet und aus Alkohol umkrystallisiert. Es wurde in schönen Prismen erhalten, die bei 52° schmolzen.

[1]) Ann. 121, 250.
[2]) Ann. 235, 155.
[3]) Jahresber. über Fortschr. d. Chemie und Physik 1879, 380.

In der alkalischen Lösung wurde das Vorhandensein von Natriumcyanid nachgewiesen. Die Ausbeute an Dibenzyl betrug circa 75% der theoretischen.

Analyse.

0,1881 gr Substanz gaben
0,6381 gr CO_2,
0,1324 gr H_2O.

Berechnet für: $(C_7H_7)_2$			Gefunden.
C_{14}	168	92,3%	92,13%
H_{14}	14	7,69%	7,87%.
	182		

Diphenylpropylaminchlorhydrat.

$$C_6H_5-CH_2$$
$$|$$
$$C_6H_5-CH-CH_2NH_2HCl.$$

Die Darstellung dieses Körpers wurde auf folgende Weise ausgeführt.

30 gr Nitril wurden in Alkohol gelöst und diese Lösung heiss auf 75 gr Natrium, welches sich, in Scheiben geschnitten, in einem Kolben mit Rückflusskühler befindet, schnell fliessen gelassen. Es entstand eine stürmische Wasserstoffentwicklung, die durch Erhitzen des Gemisches in ihrer anfänglichen Lebhaftigkeit erhalten wurde, bis alles Natrium gelöst war. Darauf wurde das gebildete Natriumalkoholat mit Wasser zersetzt, die Reduktionsprodukte mit Wasserdampf übergetrieben und in Salzsäure aufgefangen. Zuerst ging Dibenzyl, welches schon im Kühlrohr erstarrte, in grosser Menge über, dann das Amin.

Das Dibenzyl wurde abfiltriert, und das Filtrat, welchem konzentrirte Salzsäure im Ueberschuss zugefügt war, wurde eingedampft, bis es eine gelbbraune Färbung angenommen hatte. Beim Erkalten schied sich das

Chlorhydrat in schönen weissen Nadeln aus, welche abgesaugt, aus konzentrirter Salzsäure umkrystallisiert und im Vacuum über Kalk getrocknet wurden.

Die Mutterlauge wurde noch zweimal konzentrirt.

Das Chlorhydrat ist leicht löslich in Wasser, Alkohol, Chloroform, heisser konzentrirter Salzsäure, wenig löslich in kalter konzentrirter Salzsäure. Es schmilzt bei 188°—190°. Die Ausbeute an Chlorhydrat betrug 14% der theoretischen, die des Dibenzyls 60%.

Versuche, eine bessere Ausbeute an Amin zu erhalten, waren erfolglos. Nach der Ladenburg'schen Methode erhielt man fast ausschliesslich Dibenzyl; auch die Anwendung von Amylalkohol statt des Aethylalkohols bewährte sich nicht.

Analyse.

0,328 gr Substanz gaben
0,8689 „ CO_2,
0,224 „ H_2O.

Berechnet für: $C_{15}H_{18}NCl$.			Gefunden:
C_{15}	180	72,72%	72,26%
H_{18}	18	7,27%	7,62%
N	14	5,60%	
Cl	35,5	14,41%	
	247,5		

Platindoppelsalz.

Das Platindoppelsalz wurde erhalten auf Zusatz von Platinchlorid zu einer wässerigen Lösung des Chlorhydrats. Es stellt eine gelblich weisse Krystallmasse vor, die löslich ist in heissem Wasser und heissem Alkohol, schwer löslich in Aether, unlöslich in kaltem Alkohol und Wasser. Das Salz fängt an, sich zu zersetzen bei 153°.

Analyse.

0,117 gr Substanz gaben

0,0275 gr Pt.

Berechnet: 23,5%. Gefunden: 23,6%.

Golddoppelsalz.

Das Golddoppelsalz scheidet sich in schönen goldgelben Blättchen auf Zusatz von Goldchlorid zur wässerigen Chlorhydratlösung aus. Es ist löslich in heissem Wasser, Alkohol und Aether, unlöslich in kaltem Wasser. Es schmilzt bei 144—145°.

Analyse.

0,1439 gr Substanz gaben

0,0509 „ Au.

Berechnet: 35,51%. Gefunden: 35,37%.

Quecksilberdoppelsalz.

Setzt man zu einer Lösung des Chlorhydrats in Wasser Quecksilberchlorid, so scheidet sich ein weisser, krystallinischer Körper ab, der in heissem Wasser, Alkohol und Aether löslich ist. Der Körper schmilzt bei 107°.

Diphenylpropylamin.

$$C_6H_5 - CH_2$$

$$C_6H_5 - CH - CH_2NH_2.$$

Aus dem Chlorhydrat wurde das freie Amin auf folgende Weise erhalten. Das Chlorhydrat wurde in wenig Wasser gelöst und mit festem Kali tüchtig geschüttelt, wobei sich das Amin als gelbliches Oel abschied, welches mit Aether ausgezogen wurde. Die aetherische Lösung wurde mit Kaliumkarbonat getrocknet, der Aether abgedunstet und das zurückbleibende Amin

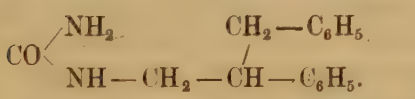
fraktionirt. Dasselbe stellt eine farblose, dickflüssige, aminartig riechende Flüssigkeit dar, die in Alkohol, Chloroform, Aether löslich ist. Die Base siedet bei 315—317°.

Analyse.

0,1705 gr Substanz gaben
0,532 „ CO_2,
0,1278 „ H_2O.
0,3032 gr Substanz gaben
18 ccm N.
bei 761 mm Druck und 21°C.

Berechnet für: $C_{15}H_{17}N$.			Gefunden:
C_{15}	180	85,30%	85,10%
H_{17}	17	8,06 „	8,32 „
N	14	6,64 „	6,63 „
	211		

Diphenylpropylharnstoff.



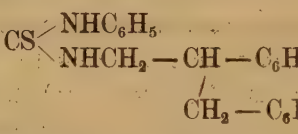
1 gr der salzsauren Base wurde mit 1 gr Kaliumcyanat in Wasser gelöst und auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, darauf auf Zusatz von Wasser wieder zur Trockne verdampft. Der Rückstand wurde mit heissem Alkohol ausgezogen, aus dem dann der Harnstoff nach längerem Stehen in feinen weissen Nadeln auskrystallisierte. Nach einmaligem Umkrystallisieren und Trocknen bei 90° wurde der Körper der Analyse unterworfen. Er schmilzt bei 112° und ist löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser.

Analyse.

0,2034 gr Substanz gaben
0,5635 „ CO_2,
0,132 „ H_2O.

Berechnet für: $C_{16}H_{18}N_2O$.			Gefunden:
C_{16}	192	75,60%	75,55%
H_{18}	18	7,08 „	7,27 „
N_2	28	11,02 „	
O	16	6,30 „	
	254		

Diphenylpropylphenylthioharnstoff.



1 gr Phenylsenfoel wurde mit 1,5 gr der freien Base in Alkohol gelöst und eine halbe Stunde unter Rückfluss gekocht, darauf der Alkohol abdestilliert, und der Rückstand wieder in Alkohol gelöst; beim Verdunsten des Alkohols scheidet sich der Harnstoff in farblosen, würfelähnlichen Krystallen aus, die nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol rein waren und bei 129° schmolzen. Der Harnstoff ist leicht löslich in heissem Alkohol und Aether, weniger löslich in kaltem Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser. Der Körper wurde bei 100° getrocknet.

Analyse.

0,3135 gr Substanz gaben
0,193 gr H_2O.
0,877 gr CO_2,

Berechnet für:			Gefunden:
	$C_{22}H_{23}N_2S$.		
C_{22}	264	76,08%	76,26%
H_{23}	23	6,30 „	6,68 „
N_2	28	8,07 „	
S	32	9,55 „	
	347		

Zweifachdiphenylpropyloxamid.

$$C_2O_2\left(NH-CH_2-\underset{\displaystyle CH_2-C_6H_5}{\overset{\displaystyle |}{CH}}-C_6H_5\right)^2$$

2 gr der freien Base wurden mit 0,3 gr Aethyloxalat in Aether gelöst und unter Rückfluss 10 Minuten gekocht, darauf der Aether abgedunstet. Der Rückstand war ein Oel, welches nach längerem Stehen im Vacuum zu einer weissen Krystallmasse erstarrte; letztere wurde durch Aufstreichen auf Thon vom anhaftenden Oel befreit. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol stellte das Produkt einen weissen krystallinischen Körper vor, der bei 115—116° schmolz. Er ist löslich in Alkohol, Aether, unlöslich in Wasser.

Analyse.

0,1845 gr Substanz, bei 100° getrocknet, gaben
0,546 gr CO_2,
0,1202 gr H_2O.

Berechnet für:			Gefunden:
	$C_{32}H_{32}N_2O_2$.		
C_{32}	384	80,67%	80,27%
H_{32}	32	6,70 „	7,24 „
N_2	28	5,93 „	
O_2	32	6,70 „	
	476		

Acetyldiphenylpropylamin.

$$C_6H_5-CH_2$$
$$/$$
$$C_6H_5-CH-CH_2NHC_2H_3O$$

2 gr der salzsauren Base wurden mit einem Ueberschuss von Natriumacetat und Essigsäureanhydrid ungefähr 30 Minuten gekocht, darauf die Masse in Wasser gegossen. Es setzte sich ein Oel zu Boden, welches durch mehrmaliges Schütteln mit Wasser von der Essigsäure befreit wurde. Um die letzte Spur von Säure zu entfernen, wurde das Oel mit wenig Ammoniak gerieben, wobei es zu einer festen schmutzig grauen Masse erstarrte. Diese wurde in Alkohol gelöst und so viel Wasser hinzugefügt, bis gerade eine Trübung entstand. Nach mehrstündigem Stehen hatte sich der Acetylkörper in feinen, weissen Nadeln ausgeschieden, welche aus Alkohol umkrystallisiert wurden.

Der Körper ist löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser und schmilzt bei 85°.

Analyse.

0,3235 gr Substanz gaben
14,8 ccm N.
bei 22° und 765 mm Druck.

Berechnet für:			Gefunden:
	$C_{17}H_{19}NO$.		
C_{17}	204	80,63%	
H_{19}	19	7,51%	
N	14	5,53%	5,24%
O	16	6,33%	
	253		

Diphenylpropylalkohol.

$$C_6H_5-CH_2$$
$$/$$
$$C_6H_5-CH-CH_2OH.$$

10 gr salzsaures Amin wurden in wenig Wasser

gelöst, mit einem Ueberschuss von Silbernitrit tüchtig geschüttelt und das gebildete Chlorsilber abfiltrirt; darauf das Filtrat erwärmt, wobei eine reichliche Stickstoffentwicklung stattfand. Nach halbstündigem Kochen hatte sich ein gelbes Oel abgeschieden, welches mit Aether extrahiert wurde. Die aetherische Lösung wurde mit Kaliumcarbonat vom Wasser befreit, der Aether abgedunstet, und der zurückbleibende Alkohol fraktionirt. Die Hauptmenge ging unzersetzt bei 300—302° über. Der Alkohol stellt ein schwach gelb gefärbtes Oel vor, welches in Alkohol und Aether löslich ist. Proben auf Stickstoff erwiesen sich resultatlos. Ein Stückchen Natrium, in den Alkohol geworfen, bewirkte Wasserstoffentwicklung.

Analyse.

0,1359 gr Substanz gaben
0,4229 „ CO_2,
0,1001 „ H_2O.

Berechnet für:			Gefunden:
	$C_{15}H_{16}O$.		
C_{15}	180	84,9%	84,87%
H_{16}	16	7,55%	8,05 „
O	16	7,55 „	
	212		

Eine zweite von mir angestellte Reduktion verlief in derselben Weise, wie die im Vorhergehenden beschriebene Reduktion des Phenylzimmtsäurenitrils. Ich ging aus vom Methoxylphenylzimmtsäurenitril und erhielt als Endprodukt das p. Methoxyldiphenylpropylamin und p. Methoxyldibenzyl nach folgenden Gleichungen.

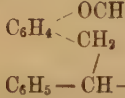
$$\text{I.}\quad C_6H_4\begin{cases}OCH_3\\ CH\end{cases} \qquad + 6H.$$
$$C_6H_5-\overset{\|}{C}-CN$$
$$= C_6H_4\begin{cases}OCH_3\\ CH_2\end{cases}$$
$$C_6H_5-\overset{|}{CH}-CH_2NH_2.$$

$$\text{II.}\quad C_6H_4\begin{cases}OCH_3\\ CH\end{cases} \qquad + 4H$$
$$C_6H_5-\overset{\|}{C}-CN$$
$$= C_6H_4\begin{cases}OCH_3\\ CH_2\end{cases} \qquad + HCN$$
$$C_6H_5-\overset{|}{CH_2}.$$

Das für diese Untersuchungen nötige Methoxylphenylzimmtsäurenitril wurde nach [1]) Howard V. v. Frost durch Kondensation des Anisaldehyds mit Benzylcyanid erhalten und zwar nach derselben Methode wie das Phenylzimmtsäurenitril. Es stellt einen schönen weissen in Nadeln krystallisierenden Körper dar, der bei 92° schmilzt.

[1]) Ann. 250, 160.

p. Methoxyldiphenylpropylamin.



30 gr Nitril wurden fein gepulvert und auf 75 gr Natrium, welches sich, in Scheiben geschnitten in einem grossen Kolben mit Rückflusskühler befindet, geschüttet, darauf schnell durch das Kühlrohr ungefähr 300 gr. absol. Alkohol hinzugegeben. Es entstand eine stürmische Wasserstoffentwicklung, die durch allmäligen Zusatz von Alkohol in ihrer Lebhaftigkeit erhalten wurde, bis alles Natrium gelöst war. Das gebildete Alkoholat wurde mit Wasser zersetzt und der Alkohol abdestilliert, darauf das Produkt mit Aether ausgeschüttelt, die aetherische Lösung wiederum mit verdünnter Salzsäure geschüttelt und die salzsaure Lösung von der aetherischen getrennt. Erstere wurde dann mit Kali übersättigt und das Amin mit Aether extrahiert.

Die aetherische Lösung wurde mit festem Kali entwässert und der Aether verdunstet.

Das so gewonnene Amin stellt eine gelbgefärbte aminartig riechende dickflüssige Masse dar.

Bei dem Versuch der Destillation stieg das Thermometer schnell bis 253° und blieb hierselbst einige Sekunden stehen.

Bei dieser Temperatur gingen ungefähr 2 Tropfen der Basis farblos über; plötzlich trat Zersetzung ein, und das Thermometer stieg über 360°.

Die Base ist löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform. Sie ist schwer mit Wasserdampf destillierbar.

Die Ausbeute betrug 5—6 gr.

Das salzsaure Salz konnte wegen seiner Unbeständigkeit nicht erhalten werden. Beständig ist dasselbe nur in verdünnter kalter wässeriger Lösung.

Schöne und beständige Verbindungen sind das Platin- und Golddoppelsalz, weshalb sie der Analyse unterworfen wurden.

Platindoppelsalz

wurde in kleinen, gelben Nädelchen auf Zusatz von Platinchlorid zu einer wässerigen Lösung des Chlorhydrats erhalten. Es ist löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform, heissem Wasser und schmilzt unter Zersetzung bei 195°. Der zur Analyse verwendete Teil wurde aus Wasser umkrystallisiert und bei 100° getrocknet.

Analyse.

0,1642 gr Substanz gaben
0,259 „ CO_2
0,0750 „ H_2O
0,0363 „ Pt.

Berechnet für:		$C_{32}H_{40}O_2N_2Cl_6Pt$.	Gefunden:
C_{32}	384	42,94%	43,01%
H_{40}	40	4,50 „	5,06 „
O_2	32	3,57 „	
N_2	28	3,13 „	
Cl_6	213	23,79 „	
Pt	197,4	22,07 „	22,10%.
	894,4		

Golddoppelsalz

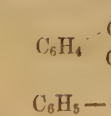
scheidet sich in schönen goldgelben Blättchen auf Zusatz von Goldchlorid zur wässerigen Chlorhydratlösung aus. Es ist löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, heissem Wasser und schmilzt bei 87°.

Analyse.

0,321 gr Substanz gaben
0,1084 gr Au.

Gefunden:	Berechnet:
33,74%	33,83%.

p. Methoxyldibenzyl.



30 gr Nitril wurden in 600 gr Alkohol in einem Kolben unter Rückfluss auf dem Wasserbade gelöst, in die siedende Lösung 70 gr Natrium durch das Kühlrohr in Stückchen eingetragen und zwar so, dass immer eine rege Wasserstoffentwicklung stattfand, darauf das gebildete Alkoholat mit Wasser zersetzt, der Alkohol abdestilliert und der Rückstand mit Aether extrahiert. Die aetherische Lösung wurde mit verdünnter Salzsäure geschüttelt und von der letzteren wieder getrennt. Nachdem der Aether verdunstet war, wurde das Methoxyldibenzyl mittelst Wasserdampf aus dem Reaktionsprodukt übergetrieben, durch Filtrieren vom Wasser getrennt und aus Alkohol umkrystallisiert. Der Körper bildet schöne farblose Blättchen, die bei 61° schmelzen und in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol löslich sind.

Analyse.

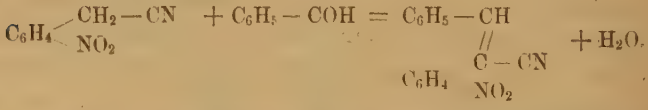
0,2192 gr Substanz gaben
0,6785 „ CO_2
0,1572 „ H_2O.

Berechnet für:		$C_{15}H_{16}O$.	Gefunden:
C_{15}	180	84,90%	84,60%
H_{16}	16	7,55 „	7,96 „
O	16	7,55 „	
	212		

Die Ausbeute betrug 17 gr.

Durch Erhitzen mit conc. Jodwasserstoffsäure 6 Stunden bei 190° im Einschlussrohr wurde die CH_3-Gruppe abgespalten, das Produkt jedoch war verharzt.

Anschliessend an die Arbeit von v. Howard V. Frost habe ich ferner das p. Nitrobenzylcyanid mit Benzaldehyd und einigen anderen aromatischen Aldehyden kondensiert. Die Kondensation verlief wie beim Benzylcyanid unter Austritt von einem Molekül Wasser.



Diese Kondensationsprodukte krystallisieren sämtlich in Nadeln und zeichnen sich besonders durch ihre Schwerlöslichkeit in Alkohol und durch ihre gelbe Farbe aus.

Das für die folgenden Versuche nötige p. Nitrobenzylcyanid wurde nach der von [1])Gabriel angegebenen Methode dargestellt.

1 Teil Benzylcyanid wurde allmählig in 9 Teile rauchender Salpetersäure unter Abkühlung eingetragen, darauf dem Gemisch 40 Teile Wasser zugesetzt. Man erhielt eine erstarrende Emulsion. Aus Alkohol umkrystallisiert, wurde der Körper in feinen Nadeln gewonnen, die bei 116° schmolzen.

[1]) Ber. 14, 2342.

Condensationsproduct aus p. Nitrobenzylcyanid und Benzaldehyd.

$$\begin{array}{l} C_6H_5-CH \\ \qquad\quad // \\ \qquad\ \ C-CN \\ C_6H_4 \langle \\ \qquad\ \ NO_2 \end{array}$$

5 gr Nitrobenzylcyanid wurden in wenig Alkohol gelöst und mit der molekularen Menge Benzaldehyd vermischt, darauf dem Gemisch, welches die Temperatur 50—55° hatte, so viel Natriumalkoholat unter Schütteln hinzugesetzt, bis gerade Blaufärbung eintritt. Das Gemisch erstarrte zu einer dunklen Masse, welche abgesaugt und durch mehrmaliges Aufkochen mit wenig Alkohol, und Filtriren gereinigt wurde. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol bestand das Produkt aus schönen gelben Nadeln, die bei 175—176° schmolzen. Der Körper ist löslich in Eisessig, Benzol, Chloroform, schwer löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser. Der zur Analyse verwendete Teil wurde bei 120° getrocknet.

Setzt man zuviel Natriumalkoholat zu dem Gemisch hinzu, so tritt eine stürmische Selbsterwärmung ein, und das Produkt verharzt.

Die Blaufärbung rührt vom Nitrobenzylcyanid her, welches mit Alkali Blau- mit Säuren Rotfärbung giebt.

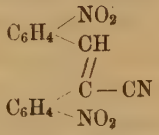
Analyse.

0,1980 gr Substanz gaben
0,5219 „ CO_2,
0,0810 „ H_2O.

Berechnet für: $C_{15}H_{10}N_2O_2$.			Gefunden:
C_{15}	180	72,00%	71,92%
H_{10}	10	4,00 „	4,54 „
N_2	28	11,20 „	
O_2	32	12,80 „	
	250		

Nach der oben beschriebenen Methode wurden alle folgenden Condensationsproducte erhalten.

Condensationsproduct aus Orthonitrobenzaldehyd und p. Nitrobenzylcyanid.



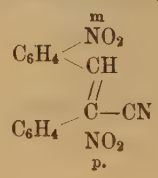
Dieser Körper wurde, aus Eisessig umkrystallisiert, in grossen gelblich-weissen Nadeln gewonnen, welche, bei 120—130° getrocknet, den Schmelzpunkt 184—185° zeigten. Der Körper ist löslich in Eisessig, Chloroform, Benzol, vielem Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser.

Analyse.

0,2563 gr Substanz gaben
0,5708 „ CO_2,
0,0765 „ H_2O.

		Berechnet:	Gefunden:
	$C_{15}H_9N_3O_4$.		
C_{15}	180	61,01%	60,71%
H_9	9	3,05 „	3,35 „
N_3	42	14,24 „	
O_4	64	22,70 „	
	295		

Condensationsproduct aus Metanitrobenzaldehyd und p. Nitrobenzylcyanid.



Aus Alkohol umkrystallisiert, erhält man den Körper in gelben Nädelchen, aus Eisessig in gelb-weissen Nadeln, welche, bei 120—130° getrocknet, bei 195° schmolzen.

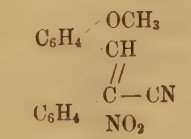
Das Produkt ist löslich in Eisessig, Benzol, Chloroform, weniger löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser. Der aus Eisessig umkrystallisierte Teil wurde der Analyse unterworfen.

Analyse.

0,1935 gr Substanz gaben
0,4327 „ CO_2,
0,0649 „ H_2O.

Berechnet:			Gefunden:
C_{15}	180	61,01%	61,13%
H_9	9	3,05 „	3,25 „
N_3	42	14,24 „	
O_4	64	22,70 „	
	295		

Condensationsproduct aus Anisaldehyd und p. Nitrobenzylcyanid.



wurde, aus Alkohol umkrystallisiert, in schönen, intensiv gelben Nadeln gewonnen, welche bei 165—166° schmolzen und in Eisessig, Benzol, vielem Aether löslich waren.

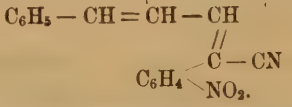
Bevor der Körper der Analyse unterworfen wurde, wurde er bei 120° getrocknet.

Analyse.

0,2552 gr Substanz gaben
0,6378 „ CO_2,
0,1043 „ H_2O.

Berechnet für:		$C_{15}H_{12}N_2O_3$.	Gefunden:
C_{15}	192	68,56%	68,18%
H_{12}	12	4,25 „	4,50 „
N_2	28	10,00 „	
O_3	48	17,19 „	
	280		

Condensationsproduct aus Zimmtaldehyd u. p. Nitrobenzylcyanid.



wurde, aus Eisessig umkrystallisirt, in kleinen, gelben Nadeln gewonnen, welche bei 205—206° schmolzen und löslich waren in Benzol, Chloroform, vielem Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser. Der zur Analyse verwendete Teil wurde bei 125° getrocknet.

Analyse.

0,1649 gr Substanz gaben
0,4462 „ CO_2,
0,0714 „ H_2O.

Berechnet für:		$C_{17}H_{12}N_2O_2$.	Gefunden:
C_{17}	204	73,91%	73,80%
H_{12}	12	4,39 „	4,81 „
N_2	28	10,14 „	
O_2	32	11,56 „	
	276		

Die vorliegende Arbeit wurde im pharmakologischen Institut der Kgl. Friedrich-Wilhelms Universität zu Berlin angefertigt.

Ich benutze mit Freuden die Gelegenheit an dieser Stelle meinen hochverehrten Lehrern Herrn Prof. Dr. Liebreich und Herrn Dr. Martin Freund für die mir jederzeit gewährte Unterstützung meinen herzlichen Dank auszusprechen.